

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20720091150017

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

三层磁电复合材料Ni/PZT/FeCrCo的材料设计与磁电性能研究

Study on material design and Magnetoelectric effect in
Ni/PZT/FeCrCo trilayer laminate composite

郑智滨

指导教师姓名: 施 展 助理教授

专 业 名 称: 材 料 加 工 工 程

论文提交日期: 2 0 1 2 年 6 月

论文答辩时间: 2 0 1 2 年 月

学位授予日期: 2 0 1 2 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012年 月

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

磁电复合材料由多种铁性材料通过复合方法获得,不但具有铁电性、铁磁性,而且通过铁性材料之间的相互耦合作用产生一种新的效应-“磁电效应”。磁电复合材料是一种在室温下就能显著实现高磁电效应的新型功能材料,在多功能器件领域具有许多的潜在应用前景,比如磁传感器、磁存储器和微型变压器等,已经成为新的热点研究方向。本论文以含有 PZT、Ni、FeCrCo 合金的多相磁电复合材料为研究对象,从材料性能和材料设计两方面出发,研究它在不同组分、不同长径比、不同层厚比下的磁电效应,并对其进行了理论模拟。

采用粘合法制备出一系列 2-2 型层状磁电复合材料,对它们进行了磁致伸缩曲线、磁电回线、磁电频谱等性能的测量。首先研究了不同长径比下 Ni/PZT 磁电性能的变化,摸索了样品的最优面内尺寸。其次分别制备了两层和三层结构的 Ni/PZT 磁电复合材料,两层结构 FeCrCo/PZT 磁电复合材料和混杂三层结构 Ni/PZT/FeCrCo 磁电复合材料,讨论了 Ni 和 FeCrCo 两种磁致伸缩材料的匹配性问题,分析了磁电回线与磁致伸缩一级微分的关系,不同组分结构下的磁电频谱的变化情况以及材料的磁各向异性与样品尺寸的关系。

基于弹性力学建立层合结构磁电复合材料的一维近似模型,从力学方面入手对弯曲形变对层合结构磁电复合材料的影响进行了理论分析,推导出了磁电系数的表达式。非对称结构下的层状磁电复合材料,在磁场下产生了“拉伸+弯曲”的形变,二者共同决定了磁电效应的大小。运用该模型分析了 Ni/PZT、FeCrCo/PZT 和 Ni/PZT/FeCrCo 磁电材料各相层厚比对磁电效应的影响,很好地解释了实验结果。

为了简化 Terfenol-D/PZT/Terfenol-D 磁电复合材料的结构以及降低磁电复合材料的成本,运用上述弹性力学模型进行了含多种铁磁相磁电复合材料的材料设计,设计了用匹配性较好的 SmFe_2 替代部分 Terfenol-D 的 $\text{SmFe}_2/\text{PZT}/\text{Terfenol-D}$ 的多层磁电复合材料和用廉价的 Ni 替代部分 Terfenol-D 的 $\text{Ni}/\text{PZT}/\text{Terfenol-D}$ 多层磁电复合材料,有望在今后的研究中进行实验的制备和性能研究。

关键词: 磁电复合材料 磁电效应 理论模拟 层厚比

Abstract

Magnetoelectric (ME) composites made by combining multi ferroic materials have not only ferroelectric-ferromagnetic properties, but also a new effect named ME effect which is realized by the coupling between each ferroic components. ME composites are a novel kind of multi-functional materials with high ME effect at room temperature, which have many potential applications for multi-functional devices, such as magnetic sensors, magnetic memories and miniature transformers. It has recently attracted an ever-increasing interest. In this thesis, we focused on the ME effect and material design of a multi-phase ME composite composed of lead zirconate titanate (PZT), Nickel (Ni) and FeCrCo alloy, studied the influence of the component, aspect ratio and volume fraction, and built a model to describe these parameters.

A series of 2-2 type structure ME composites were made by gluing method at the room temperature, then their magnetostrictive (MS) curve, ME loop, ME frequency spectrum were characterized. First we studied the ME properties of the Ni/PZT bilayer composites with the different aspect ratio, and searched for the optimal in-plane aspect ratio. Then we prepared respectively Ni/PZT ME composites with bilayered and trilayered structures, FeCrCo/PZT ME composites with a bilayered structure, and Ni/PZT/FeCrCo ME composites with trilayered hybrid structure. The match behavior of two magnetostrictive components Ni and FeCrCo was discussed. The relevance between ME loop and magnetostrictive curve's differential coefficient, the variance of ME spectrum on the composite's structure and the relevance between magnetic anisotropy and the sample size were analyzed.

Based on elastic mechanics, a one-dimensional approximation model on the ME effect of laminated structure was built. The expression of ME coefficient theoretically described the influence of bending deformation on the ME effect in the laminated structure. The asymmetric laminated ME composites produced both tensile and bending strains on applying the magnetic field, and the combined strain determined the amplitude of ME effect in the ME composites. By using this model the influence the volume fraction of each phase in Ni/PZT, FeCrCo/PZT and

Ni/PZT/FeCrCo composites on the ME effect was analyzed, which well explained the experimental results.

In order to simplify the structure of Terfenol-D/PZT/Terfenol-D ME composites and reduce the cost of this kind of composite materials, by using the above elastic mechanics model, we designed SmFe_2 /PZT/Terfenol-D and Ni/PZT/Terfenol-D composites in which SmFe_2 well matched Terfenol-D and Ni had low price. These composites were expected to be prepared practically and studied in the future research.

Key words: Magnetolectric composites; Magnetolectric effect; theoretical simulation; volume fraction

目 录

第一章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 磁电效应及其产生机制	2
1.2.1 压电效应	2
1.2.2 磁致伸缩效应	4
1.2.3 磁电效应	5
1.3 磁电材料的分类	7
1.4 磁电复合材料的应用	12
1.4.1 磁传感器	12
1.4.2 磁存储器	14
1.4.3 磁变压器	15
1.4.4 智能滤波器	16
1.5 磁电材料研究的主要问题	16
1.6 本论文的选题和研究内容	17
第二章 实验方案	19
2.1 样品结构	19
2.2 磁致伸缩材料	19
2.2.1 磁滞回线	24
2.2.2 磁致伸缩曲线与磁滞回线的对比	24
2.3 压电材料	25
2.4 粘合剂	26
2.5 实验性能表征设备	26
2.5.1 磁致伸缩系数测试设备	26
2.5.2 磁电回线测试设备	27
2.5.3 磁滞回线测试设备	28
2.5.4 其他测试设备	29
2.6 材料常数的测量方法	29

2.6.1 理论推导.....	29
2.6.2 实验过程.....	31
第三章 2-2 型磁电复合材料的制备与性能研究.....	35
3.1 不同长宽比对 Ni-PZT 磁电系数的影响.....	35
3.2 外磁场方向改变对磁电回线的影响.....	37
3.3 两层结构和三层结构磁电复合材料的磁电性能.....	39
3.3.1 Ni-PZT 的磁电性能.....	39
3.3.2 Ni/PZT/Ni 的磁电性能.....	41
3.3.3 FeCrCo/PZT 的磁电性能.....	42
3.3.4 Ni/PZT/FeCrCo 的磁电性能.....	44
3.3.5 两层和三层结构磁电回线的比较.....	46
3.4 小结.....	46
第四章 叠层磁电复合材料的弹性力学模型.....	48
4.1 基于弹性力学方法的磁电复合材料层合板模型.....	48
4.1.1 两层 FeCrCo/PZT 的磁电系数的推导.....	48
4.1.2 三层 FeCrCo/PZT/Ni 的磁电系数的推导.....	50
4.2 不同层厚比对 Ni/PZT 磁电系数的影响.....	51
4.2.1 Ni/PZT 的材料参数的测定.....	51
4.2.2 Ni/PZT 磁电系数随层厚比的变化趋势.....	52
4.3 FeCrCo/PZT 磁电系数随层厚比变化.....	53
4.4 三层 Ni/PZT/FeCrCo 磁电系数随层厚比的变化.....	53
4.5 讨论磁电系数的实验值与理论值之间的对比.....	54
4.6 小结.....	55
第五章 含多种铁磁相的磁电复合材料的材料设计.....	57
5.1 Ni/PZT/Terfenol-D 的理论模拟.....	57
5.2 Ni 和 Terfenol-D 磁致伸缩值曲线的对比.....	59
5.3 SmFe ₂ /PZT/Terfenol-D 的理论模拟.....	59
5.4 小结.....	61
结 论.....	62

附 录.....	63
参考文献.....	65
硕士期间发表的学位论文.....	71
致 谢.....	72

厦门大学博士论文摘要库

Contents

1	Reviews.....	1
1.1	Research Backgraoud	1
1.2	ME effect and its generation mechanism	2
1.2.1	Piezoelectric effect	2
1.2.2	Magnetostrictive effect	4
1.2.3	ME effect	5
1.3	The classification of ME materials.....	7
1.4	The application of ME composites.....	12
1.4.1	Magnetic sensor	12
1.4.2	Magnetic memory	14
1.4.3	Magnetic transformer.....	15
1.4.4	Intelligence filter.....	16
1.5	The main research direction in ME composites	16
1.6	Purpose and contents of this thesis	17
2	Experiment scheme	19
2.1	The structure of the sample	19
2.2	Magnetostrictive materials	19
2.2.1	Hysterisis loop	24
2.2.2	Magnetostrictive curve in contrast with hysterisis loop	24
2.3	Piezoelectric materials	25
2.4	Adhesive.....	26
2.5	The equipments of material performance characterization.....	26
2.5.1	The equipment of testing magnetostrictive coefficient.....	26
2.5.2	The equipment of testing ME loop	27
2.5.3	The equipment of testing hysterisis loop	28
2.5.4	Others test equipments	29
2.6	The method of measuring material parameters	29
2.6.1	Theoretical process	29

2.6.2 Experimental process	31
3 The property contrast of 2-2 type structure ME composites.....	35
3.1 Effect of different aspect ratio on Ni/PZT's ME coefficient	35
3.2 The influence of different external magnetic field direction on ME loop ...	37
3.3 ME property of ME composites of bilayered and trilayered structure	39
3.3.1 ME property of Ni/PZT bilayer composite	39
3.3.2 ME property of Ni/PZT/Ni trilayer composite	41
3.3.3 ME property of FeCrCo/PZT bilayer composite	42
3.3.4 ME property of Ni/PZT/FeCrCo trilayer composite.....	44
3.3.5 Bilayer structure composites' ME loop contrast with trilayer structure composites'	46
3.4 Summary	46
4 The elastic mechanics model of laminated ME composites	48
4.1 Based on elastic mechanics to deduce the ME coefficient	48
4.1.1 Deduced the ME coefficient of Ni/PZT bilayer composite	48
4.1.2 Deduced the ME coefficient of Ni/PZT/FeCrCo trilayer composite	50
4.2 Effect of different volume fraction on Ni/PZT's ME coefficient.....	51
4.2.1 Measured the material parameters of Ni/PZT composite	51
4.2.2 The trend of Ni/PZT's ME coefficient with volume fraction change	52
4.3 The trend of FeCrCo/PZT's ME coefficient with volume fraction change.	53
4.4 Effect of different volume fraction on Ni/PZT/FeCrCo's ME coefficient...	53
4.5 Discussed the ME coefficient between the experimental value and the theoretical value.....	54
4.6 Summary	55
5 Material design of ME composite of multi ferromagnetic phases .	57
5.1 Theory simulation of Ni/PZT/Terfenol-D.....	57
5.2 The magnetostrictive value contrast of Ni and Terfenol-D.....	59
5.3 Theory simulation of SmFe ₂ /PZT/Terfenol-D.....	59
5.4 Summary	61
Conclusion	62

Appendix.....	63
Reference.....	65
Publication	71
Acknowledgments	72

第一章 绪论

1.1 研究背景

功能复合材料已经成为当前材料科学基础的研究热点,且日益呈现出巨大的发展与应用前景。它主要包括了一大类电介质和铁性材料(铁电性、铁磁性、铁弹性等),而其中的铁电、铁磁材料最具代表性,它们通过本身具有独特的多场(磁、电、力等)之间的相互耦合作用使材料呈现出许多重要功能,具体表现在传感、驱动及智能系统方面的器件应用。近年来,人们把目光投向兼具铁电性与铁磁性的先进电子信息功能复合材料,即磁电复合材料^[1],运用电场或磁场来实现其极化或磁化状态的调控。磁电复合材料显示出独有的磁与电的耦合效应,赋予了材料许多新颖的电磁特性,为新一代电子器件的设计与研制提供了明确的物理基础^[2]。

多铁性包括铁电性、铁磁性、铁弹性,它们分别具有自发电极化、自发磁极化、自发应变的性质^[3,4]。多铁性材料不仅具备以上任意两种性质外还具有两种铁性的交叉耦合性能,如磁介电、磁电、磁控相变等性能,这些可以应用在多功能器件的制造上,特别是在磁传感^[5-8]、磁存储、换能器^[9]、能量收集器^[10,11]等器件上具有更新换代的作用,因此人们越来越致力于多铁性材料的研究^[12-18]。2007年底,在《Science》杂志的“Areas To Watch”一栏中预测了2008年世界范围内最值得关注的7大热点研究领域,多铁性材料名列其中,这是整个材料领域唯一入选的材料^[19]。

由于传统的单相多铁性材料数量少且性能不够理想,所以人们渐渐开始倾向于采用复合的方法来获得多铁性材料。

磁电复合材料是将铁电相与铁磁相经一定的方法复合形成的一种新型功能材料,不仅具有前者的压电效应和后者的磁致伸缩效应,而且还能产生出新的磁电转换效应。相对于单相磁电材料,磁电复合材料具有较高的Neel和Curie温度,磁电转换系数大等诸多优点,可被用于微波信号传输、宽波段磁探测,磁场感应器等领域。目前,磁电复合材料的研究者着重于材料间结合的界面^[20-22],复合结构^[23,24]等。磁电复合材料作为一种非常重要的功能材料^[25],已成为当今铁电、铁磁功能材料领域的一个新的研究热点^[1,26]。

在此背景下，本课题希望在一些已有工作的基础上，通过对几种磁电复合材料体系的系统研究，进一步理解磁电效应的物理基础以及材料结构-性能的关系，并通过理论模拟和计算来指导材料的优化设计。

1.2 磁电效应及其产生机制

磁电效应是指在外加电场中产生感应磁化，或在外加磁场中产生电极化的多场耦合效应。即可理解为是压电效应和磁致伸缩效应的“乘积”，表示为：

$$\text{磁电效应} = \frac{\text{电}}{\text{机械}} \times \frac{\text{机械}}{\text{磁}} \quad (1-1)$$

多铁性材料同时具有压电效应和磁致伸缩效应，而在这两者的相互耦合下产生新的效应，即磁电效应，所以要了解磁电效应的工作原理，必须先明白压电效应和磁致伸缩效应的原理。

1.2.1 压电效应

正压电效应：某些晶体材料在机械力的作用下变形，其内部正负电荷发生相互位移，引起介质的极化，导致介质两端出现数量相等、符号相反的束缚电荷^[27]，如图 1-1（a）所示。

逆压电效应：将具有压电效应的晶体材料置于外电场中，电场使其内部的正负电荷发生偏移，导致介电体产生形变，如图 1-1（b）所示。

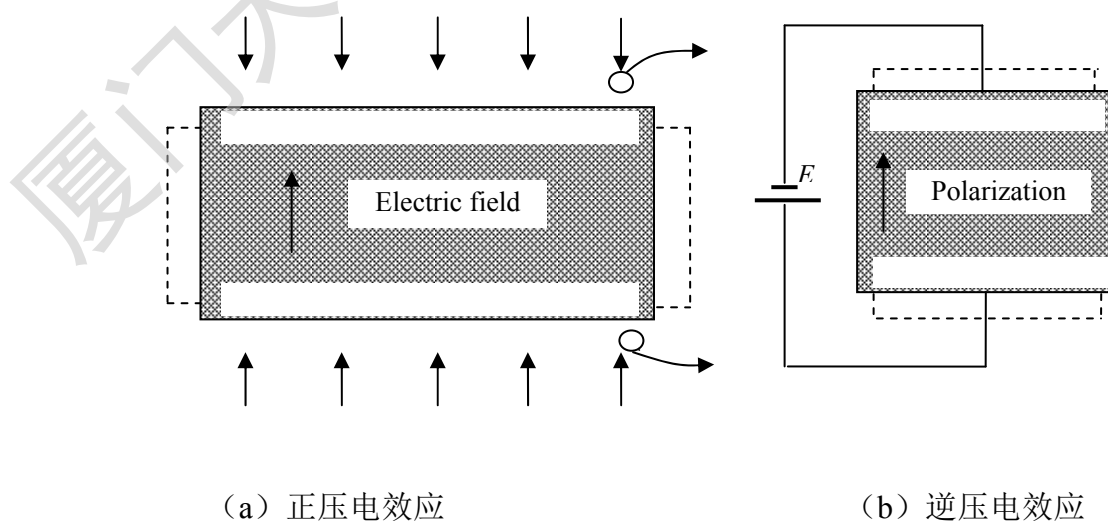


图 1-1 正、逆压电效应原理图

压电体的正、逆压电效应统称为压电效应。材料压电性大小用压电常数表示，它的大小是由材料本身决定的，但在实际测量时，由于材料的极化程度不同，它也会发生变化。有关压电效应中应力和应变导出的力学量与电场和电位移（或极化强度）导出的电学量之间的相互转换关系，称为机-电耦合^[28]，这种互相转换的能力通常用机电耦合系数 K 来表示。压电方程是从压电体的热力学角度推导出来的，它可以定量地描述压电效应和逆压电效应。实际应用中，压电方程要考虑到四种不同的边界条件：电学方面， $E=0$ 和 $D=0$ ，分别对应电学短路和开路；力学方面， $\sigma=0$ 和 $\varepsilon=0$ ，分别对应自由和夹持。不同的边界条件下所对应的压电方程表达式，如表 1-1 所示。

表 1-1 四种形式的压电方程^[27]

边界条件	压电方程
$\sigma=0, \quad E=0$	$\varepsilon = s^E \sigma + d^T E$
	$D = d \sigma + \kappa^E E$
$\sigma=0, \quad D=0$	$\varepsilon = s^D \sigma + g^T D$
	$E = -g \sigma + \beta^D D$
$\varepsilon=0, \quad E=0$	$\sigma = c^E \varepsilon - e^T E$
	$D = e \varepsilon + \kappa^E E$
$\varepsilon=0, \quad D=0$	$\sigma = c^D \varepsilon - h^T D$
	$E = -h \varepsilon + \beta^D D$

压电效应的本质是因为机械作用（应力或应变）引起晶体介质的极化，从而导致介质两端表面出现符号相反的束缚电荷。当晶体受压缩与拉伸力时，会发生形变从而导致正负电荷重心不重合，也就是电矩发生了变化，从而引起晶体表面出现电荷现象。反之，如将一块压电晶体置于外电场中，由于电场的作用，晶体内部正负电荷产生位移，这一位移又导致晶体发生形变，这个效应即为逆压电效应。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库